

УДК 674.807.018.2

У.А.Лиелпетерис, Э.П.Мергин,
И.О.Зиединьш
(Институт химии древесины
АН Латвийской ССР)

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО АММИАКА В ДРЕВЕСИНЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ

В институте химии древесины АН Латвийской ССР под руководством проф. А.А.Калниньша разработан ряд способов получения из древесины новых материалов посредством ее модификации аммиаком. Некоторые из них успешно внедряются в производство. Древесину при этом обычно обрабатывают парами аммиака при температурах 20–100°C и выше. Исследованиями установлено [1], что продолжительность обработки и ее результаты в значительной мере зависят от количества поглощенного древесиной аммиака, которое определяется условиями обработки. При обработке измельченной древесины, шпона и подобных материалов большое значение имеет степень заполнения емкости обработки древесными частицами или заготовками.

Существенное влияние на содержание аммиака в древесине во всех случаях оказывают и такие технологические факторы, как относительное его количество в емкости обработки, температура обработки и влажность древесины. С учетом этого целью данной работы является определение равновесного содержания аммиака в древесине в зависимости от указанных технологических факторов. Количественную связь между равновесным содержанием аммиака в древесине и степенью заполнения емкости обработки древесными частицами или заготовками определяли при некоторых допущениях. На основании литературных данных [2,3] принимали количество аммиака, химически связанного древесиной, равным 2 % от сухой массы древесины, независимо от степени заполнения емкости обработки, а остальная часть поглощенного древесиной аммиака сорбируется ею физически. Далее предполагали, что

равновесное давление аммиачных паров в емкости обработки меняется пропорционально количеству физически сорбированного древесиной аммиака. Изменениями объема древесины при сорбции-десорбции аммиака пренебрегали. Это дало возможность вывести для практических нужд следующую зависимость

$$\rho_A = \frac{\alpha}{\alpha-1} \frac{m_{OA} \rho_{OA}}{\frac{\alpha}{\alpha-1} m_{OA}' + \rho_{OA}}, \quad (1)$$

где ρ_A - равновесная плотность аммиачных паров в емкости обработки;

m_{OA}' - масса физически сорбированного древесиной аммиака при условии полного заполнения емкости обработки древесины частицами или заготовками (степень заполнения $\alpha = 1$);

ρ_{OA} - условная плотность аммиачных паров при полном заполнении емкости обработки заготовками и количеством физически сорбированного ими аммиака $\alpha = 1$;

α - степень заполнения емкости обработки заготовками, определяемая согласно формулы

$$\alpha = \frac{V_{OP} I}{V}, \quad (2)$$

где V_{OP} - объем заготовок древесины в емкости обработки;

V - внутренний объем емкости обработки.

При практическом пользовании соотношения (1) включенные в него остальные величины определяют следующим образом:

$$m_{OA}' = \frac{A - A_x}{100} \left(\rho_W - \frac{\rho_W W}{100 + W} \right), \quad (3)$$

где A - количество подаваемого в емкость обработки аммиака в процентах от сухой массы древесины;

A_x - количество химически связанного древесиной аммиака в процентах от сухой массы;

ρ_W - плотность древесины при влажности W ;

W - абсолютная влажность древесины.

$$\rho_{OA} = \frac{p_A}{RT}, \quad (4)$$

где p_A - равновесное давление аммиачных паров в емкости обработки древесины;

R - газовая постоянная (для аммиака $R = 488 \text{ Дж/(кг}^\circ\text{C)}$);

T - абсолютная температура аммиачных паров в емкости обработки, °К.

Равновесное давление аммиачных паров при обработке древесины определяется ее свойствами и параметрами обработки (породой древесины, содержанием влаги и аммиака, температурой), однако в технической литературе нет данных о его численных значениях в интересующих нас условиях обработки, поэтому необходимые для практических расчетов данные установили экспериментальным путем.

Равновесное давление аммиачных паров определили в процессе десорбции при нагревании древесины в лабораторном автоклаве при условиях, представляющих наибольший практический интерес. В качестве древесины использовали опилки серой ольхи фракции 2/1 мм, в которые вводили рассчитанное количество аммиака. Коэффициент заполнения автоклава, вычисленный по массе заключенных в нем опилок и плотности исходной древесины, был 0,50. Эксперименты проводили при начальной температуре 18-20°C, соответствующее давление среды в автоклаве было 0,101 МПа. Во время экспериментов измеряли температуру опилок и среды в автоклаве и соответствующие изменения давления среды.

Давление аммиачных паров в автоклаве определяли как разность между фиксированным в экспериментах полным давлением среды в автоклаве и суммарным давлением в нем воздуха и водяных паров.

Парциальное давление воздуха в автоклаве в начале эксперимента принимали равным разности между атмосферным давлением и равновесным давлением аммиачных паров при 20°C, которое определили приближенно, исходя из полученных нами экспериментальных данных или найденных в литературе сведений [3-5]. Изменения парциального давления воздуха в автоклаве во время экспериментов определили из соотношения:

$$P_8 = P_{20} \frac{T}{273}, \quad (5)$$

где P_{20} - парциальное давление воздуха в начале экспериментов (при температуре 20°C);

T - температура нагрева опилок и среды в автоклаве.

Для определения парциального давления водяного пара в

зависимости от температуры проводили отдельные эксперименты, в которых в автоклаве нагревали опилки, не содержащие аммиака.

Ввиду неполного заполнения автоклава древесными частицами при экспериментах ($a = 0,5$), количество аммиака в них при нагревании уменьшается. Это является причиной соответствующего снижения также экспериментально установленного равновесного давления его паров. Чтобы определить равновесное давление аммиачных паров при неизменном количестве аммиака в древесине (при условии, что заполнение автоклава $a = 1$), в расчеты необходимо было ввести определенную поправку. На основании формул (1) и (4) нами найдено:

$$P_{0a} = P_A \frac{a}{a-1} \frac{m'_{0a} R T}{\frac{a}{a-1} m'_{0a} R T - P_A} \quad (6)$$

где P_{0a} – равновесное давление аммиачных паров при условии, что заполнение автоклава $a = 1$;

P_A – равновесное давление аммиачных паров, определенное при данном заполнении автоклава $a < 1$;

a – заполнение автоклава древесными частицами при экспериментах;
остальные обозначения прежние.

Как свидетельствуют полученные описанным путем результаты, равновесное давление аммиачных паров при обработке древесины в температурном диапазоне от 20 до 100°C меняется практически пропорционально изменениям температуры обработки (рис.1 и 2). При этом величина прироста давления на каждые 10°C увеличения температуры обработки (угол наклона линий на рис.1 и 2) определяется содержанием в древесине влаги и аммиака. С увеличением влажности древесины он снижается, а с увеличением содержания аммиака возрастает. При обработке древесины влажностью 10% прирост равен $0,13 \text{ Па} \cdot 10^5$ при содержании 5% NH_3 в древесине и $0,30 \text{ Па} \cdot 10^5$ при содержании 7% NH_3 .

На основании формулы (1) с использованием полученных экспериментальных данных построен график зависимости относительного количества аммиака, не поглощенного древесиной при температуре 50°C, от степени заполнения емкости обработки ваготками (рис.3). График (рис.3) позволяет определить подава-

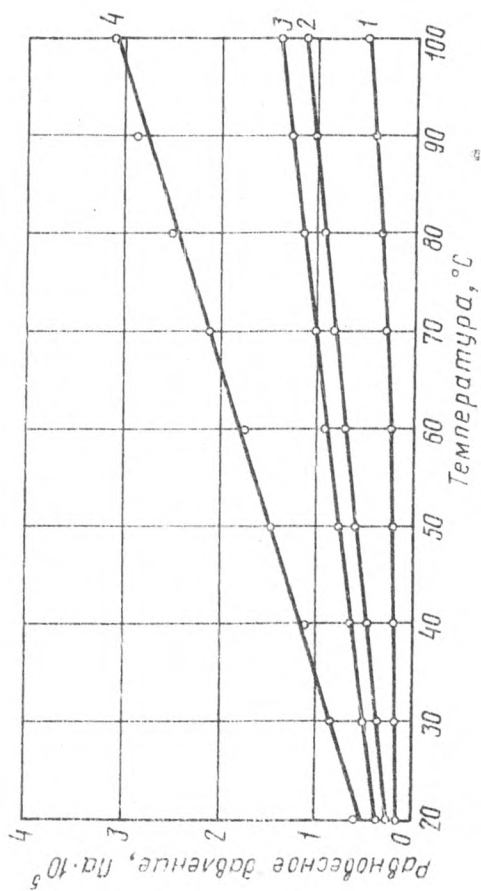


Рис. 1. Зависимость равновесного давления аммиачных паров от температуры при количестве сорбированного древесинной серой олихи амиака 5% от ее абсолютно сухой массы и влажности 33% (1), 15% (2), 10% (3) и 5% (4)

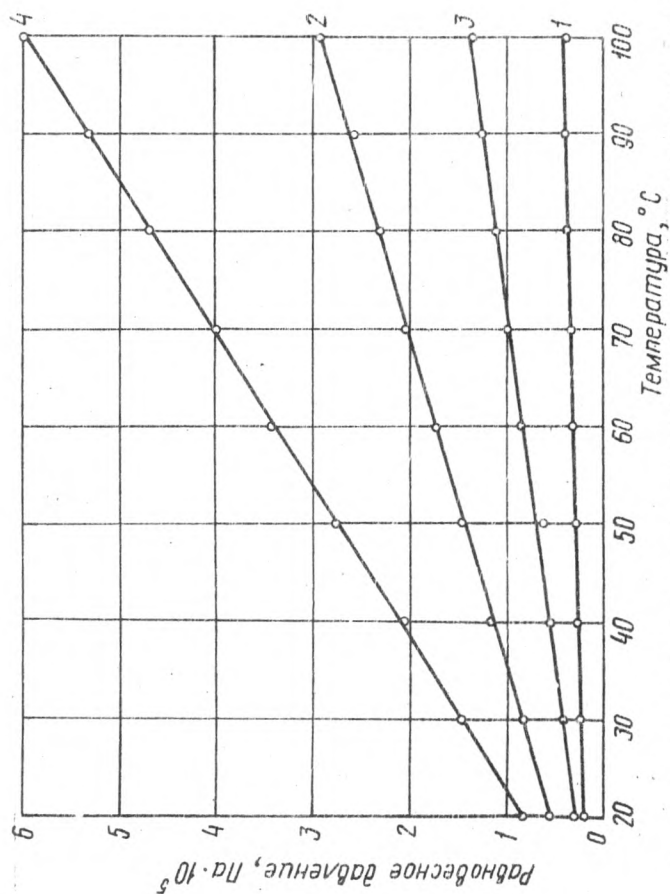


рис. 2. Зависимость равновесного давления аммиачных паров от температуры при содержании в древесине серой ольхи 10% влаги и 3% аммиака (1), 10% влаги и 7% аммиака (2), 5% влаги и 3% аммиака (3), 5% влаги и 7% аммиака (4).

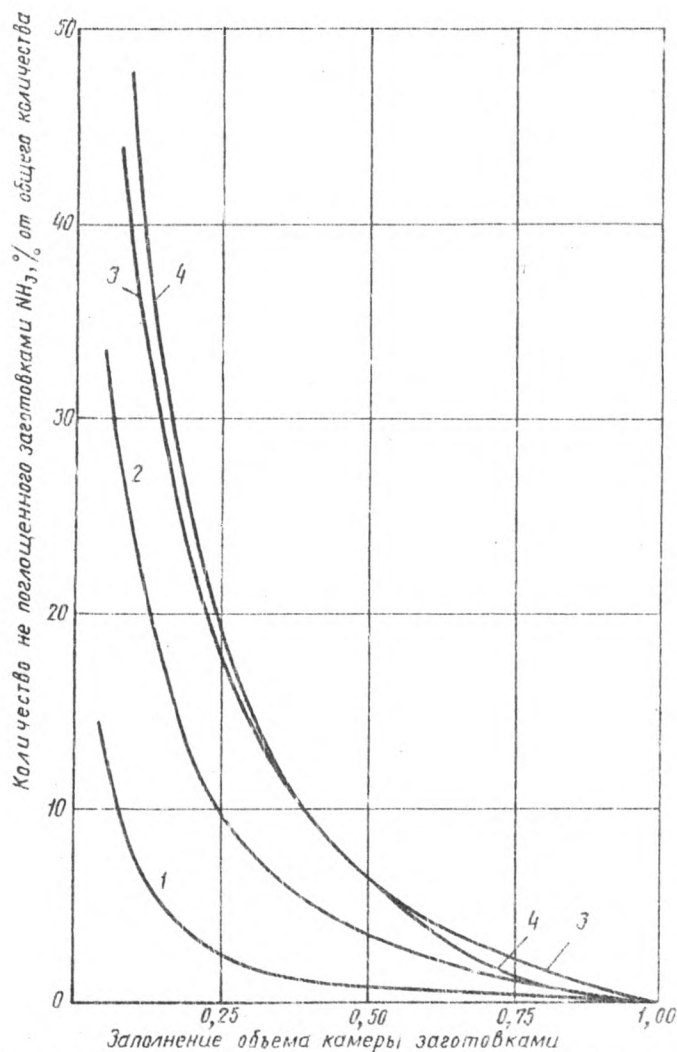


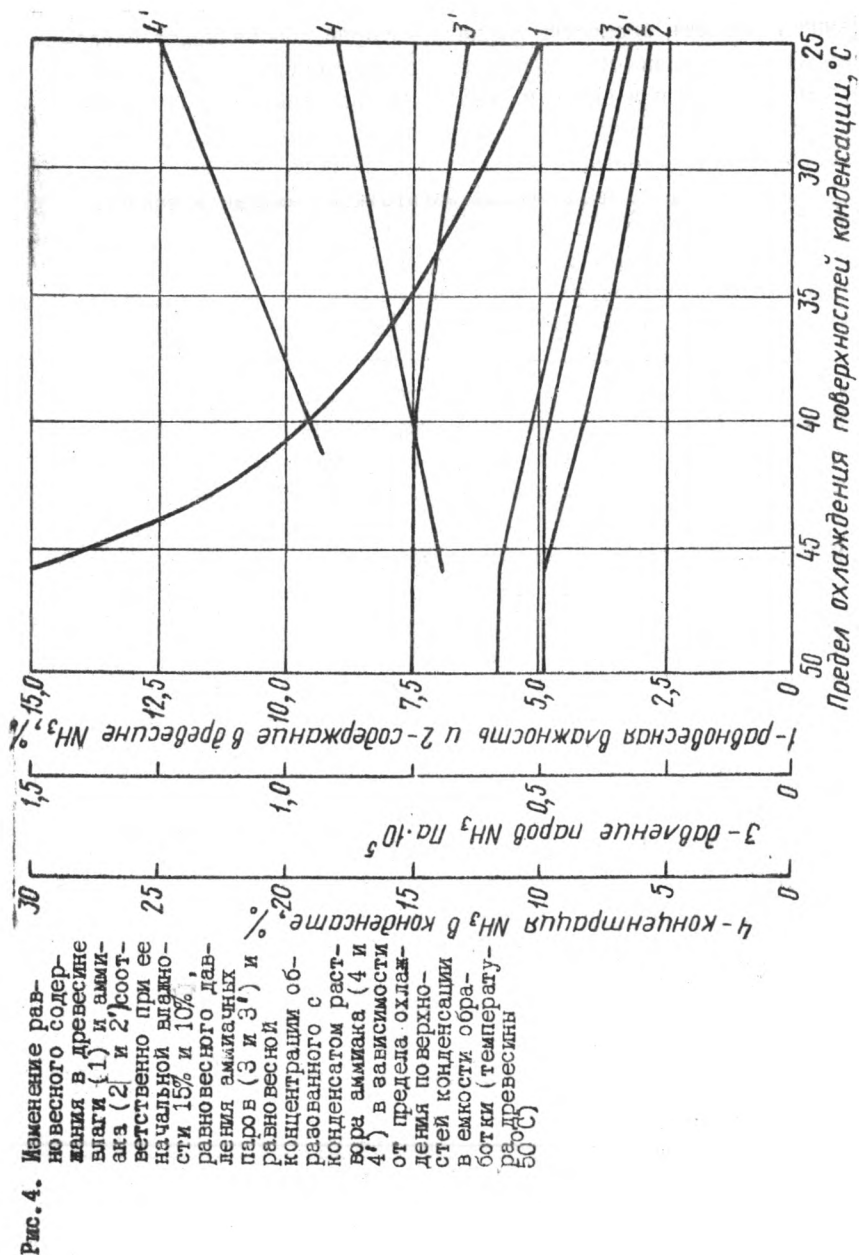
Рис.3. Относительное количество не поглощенного заготовками древесины аммиака в зависимости от степени заполнения ими емкости обработки при температуре 10°C : 1 - влажность древесины $W = 33\%$, количество аммиака в емкости $A = 5\%$ от сухой массы древесины; 2 - $W = 10\%$, $A = 5\%$, 3 - $W = 5\%$, $A = 5\%$, 4 - $W = 10\%$, $A = 7\%$.

емный в емкость обработки аммиак, который обеспечивает поглощение заготовками необходимого его количества (5-7%) при заданном заполнении емкости обработки. По этому графику можно произвести также оценку процесса обработки с точки зрения полезного использования поданного в емкость обработки аммиака. Как видно, не поглощенный заготовками аммиак в емкости обработки особенно резко увеличивается с уменьшением степени заполнения ими емкости обработки ниже 0,25. Поэтому в практике обработки древесины в случае работы без регенерации аммиака рекомендуется степень заполнения емкости обработки заготовками поддерживать выше указанного значения ($> 0,25$).

Следует отметить, что в практике обработки заготовок древесины аммиаком, несмотря на проведение процесса в закрытой емкости, нередко наблюдается снижение влажности заготовок, приводящее к снижению качества обработки. Причиной этого является конденсация влаги из-за неравномерного обогрева емкости обработки или перепадов температуры, возникающих вследствие испарения аммиака и адсорбции его паров древесиной.

Конденсация влаги в емкости обработки сопровождается уменьшением влажности древесины и содержания в ней аммиака, частично растворяющегося в образовавшем конденсате. В результате падает интенсивность химических процессов модификации древесины, ведущая к снижению качества получаемых готовых материалов. Количество аммиака, растворившегося в конденсате, определяется количеством конденсированной влаги, а также условиями сорбционных равновесий между древесиной и образованным раствором, с одной стороны, и аммиачными парами - с другой.

Количество конденсированной влаги зависит от средней температуры и влажности древесины, величины температурного перепада, продолжительности его действия и других обстоятельств. Однако аналитически его пока невозможно достаточно точно определить. Нами установлено, что вследствие продолжительности процесса значительное количество влаги может конденсироваться в случае неравномерного обогрева стенок емкости обработки. Чтобы получить представление о происходящих при этом изменениях в процессе обработки, нами на основе



экспериментальных, а также справочных [6] данных проведены расчеты и составлен график (рис.4), на котором показан характер изменения равновесной влажности древесины и соответствующих изменений содержания в ней аммиака, давления его паров и концентрации аммиака в конденсате в зависимости от разности между температурой древесины и конденсации. При составлении графика учитывали, что древесина в емкости обработки имеет среднюю температуру 50°C , начальную влажность 10 или 15 %, плотность в абсолютно сухом состоянии 450 кг/м^3 , заполнение емкости обработки заготовками $\alpha = 0,5$, количество аммиака в емкости обработки 5 % от сухой массы древесины, а температура образованного аммиачного раствора равна температуре конденсации.

Как видно из рис.4, дефицит аммиака в древесине, вызванный конденсацией влаги в емкости обработки, увеличивается с повышением начальной влажности древесины. Из этого следует, что в случае интенсивной конденсации влаги повышенная начальная влажность древесины при определенных обстоятельствах может не только улучшить, а даже ухудшить условия ее обработки аммиаком. Ввиду этого, в таких случаях рекомендуется применять устройства, собирающие образованный в емкости обработки водо-аммиачный раствор и превращающие его в пары, снова поглощаемые древесиной.

Литература

1. Д а р з и н ь ш Т.А., К у л ь к о в и ц а И. Ф. Значение давления и концентрации аммиака и влажности древесины при ее химической обработке.-В сб.: „Химия древесины“. Рига, "Зинатне", 1969.
2. К а л н и н ь ш А. Я., С е р г е е в а В. Н., К р е й ц б е р г Э. Н., Г р а б о в с к и й Я.К. Действие 25 % водного раствора аммиака на древесину.-В кн.: Модификация древесины. Рига, "Зинатне", 1967.
3. Bariska M, Skaar C, Davidson R. *Studies of the Wood-Ammonia System. Wood Sci.*, 2. 1970.2.
4. Bariska M. *Plastifizierung des Holzes mit Ammoniak in Theorie und Praxis. Holz-Zentralblatt*, 95, 1969.1309.
5. Д а р з и н ь ш Т. А. Исследование влияния некото-

рых факторов на процесс пластификации древесины химико-механическим способом.—В кн.: Пластификация и модификация древесины . Рига, "Зинатне", 1970.

6. Справочник по растворимости, т.1, кн.1. М.—Л, Изд-во АН СССР, 1961.